### (19日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭54—123599

60Int. Cl.2 C 01 B 21/06

50日本分類 識別記号 1 0 4 15 M 1

庁内整理番号 7508 - 4G

⑬公開 昭和54年(1979)9月25日

発明の数 1 審查請求 未請求

(全 1 頁)

外2名

毎シリコン窒化膜の形成方法

東京芝浦電気株式会社総合研究

所内

21)特 願 昭53-30728 ⑦発 明 老 堀池靖浩

22出 昭53(1978) 3 月17日 川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合研究

70発 明 者 柴垣正弘

所内

川崎市幸区小向東芝町1番地

人 東京芝浦電気株式会社 勿出 願

東京芝浦電気株式会社総合研究

川崎市幸区堀川町72番地

所内

山崎降 川崎市幸区小向東芝町1番地 70代 理 人 弁理十 鈴江武彦

眲 細

1. 考 袋 の 名称

シリコン窒化膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

同

予めプラズマ弥生家で霉素ガスを活性化させ、 ・活性窒素ガスとした後、この活性窒素ガスとモノ シランガスを加熱されたシリコン窒化膜堆積室 に該モノシランガスの凝度が3モル多以上とな るように導入し、各ガスを反応させて該堆積室 内の被処理物上にシリコン器化膜を堆積せしめ るととを特徴とするシリコン選化膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はシリコン窒化膜の形成方法の改良に 関するものである。

周知の如く、シリコン盤化膜はアルカリイオ ン、水に対して使れた耐性を示すこと、耐酸化 性が良好なこと、絶縁性が高いこと等の種々の 将性を有するため、近年、半導体製造工程に多 用されている。

ところで、従来、シリコン鈕化膜を形成する

には、モノシラン(SIH4)とアンモニア(NHs)を 700℃以上で熱分解反応させ、その反応物を被処理物 (たとえばシリコンウェハー)上に気相成長させる 方法が採用されている。との場合、該気相成長 は通常、大気圧中で行なわれるが、シリコン盤 化膜の均一性を高める観点から、1.0~10.0Torr の減圧下で行なわれる傾向にある。しかしなが ら、との方法にあつては、モノシランとアンモ ニアとを幾分解反応させるには700C以上に加 然しなければならず、シリコンウエハーの熱劣 化を招き、とりわけシリコン総化膜をアルミニ ウム配線後の半導体業子の保護膜として用いる 場合、該アルミニウム配線部がシリコン量化膜 の形成に繰しての高温加熱(700℃以上) により 溶融して配線乱れを招く欠点がある。

このようなことから、最近、高周波放催によ るプラズマ発生室でモノシランとアンモニア又 は窒素を解離活性化させ、それらの化学的活性 展を利用して低温(350 C以下)でシリコン線化 魔を形成する、いわゆるプラズ CVD 法が提案さ

れている。この方法によればアルミニウム配線 後の半導体素子に該配線部の熱劣化を招くこと なく保護膜としてのシリコン盤化膜を形成でき るものの、次のような種々の欠点を有し実用的 ではない。

- (1) 形成されたシリコン窒化腹はモノシランやアンモニアの解離状態に強く依存し、化学量 論比からはずれ易く、一般的にはシリコン量が 多くなるため、電気的性質(たとえば誘電率等) が変励し易し。
- (2) ブラズマ発生室の荷電粒子の影響により 半導体案子が電気的に損傷し、その結果、シリコン窒化腹形成後に半導体案子を熱処理(アニー ル処理) する必要がある。
- (3) シリコン盤化膜の均一厚性はブラズマの 密度分布に依存するため、広範囲にわたる一様 なブラズマ密度分布を必要とするが、ブラズマ 密度分布を一様にすることは装置設計上の困難 さを伴なり。
  - (4) プラズマ発生室内でシリコン窒化膜の形

3

化膜を量産性よく形成でき、 しかも該シリコン 窒化膜の膜厚を簡単に制御し得る方法を見い出 した。

本発明におけるブラズマ発生室のブラズマ発生手段としては、高周波放電、マイクロ波放電が採用し得るが、とくにマイクロ波放電は安定したブラズマの発生を行なえ、しかも装置近傍の測定器に悪影響を及ぼさないため有益である。

本発明においてシリコン窒化膜堆積室に導入するモノシランガスの濃度を上記範囲に限定した理由はその濃度を3モル系未満にすると、形成されたシリコン窒化膜が化学量論比よりはず

5

成を行なりため、シリコン選化膜の生長過程が 観察できず、その結果該膜厚のコントロールが 困難となる。

(5) ブラズマ発生室内でモノンランとアンモニア(又は窒紫)の活性化、それらの反応とを同時に行なり、つまりパッチ式で行なりため、 多数のシリコン窒化膜の形成に適さず、仮に多数のシリコン窒化膜を形成しようとするとブラズマ発生室を大型化する必要がある。

これに対し、本発明者は上記積々の欠点を解消するために鋭意研究を重ねた結果、緩棄を活性化するブラズマ発生室と、この活性窒素ガスとモノシランガスとを反応させるブラズマ励起、 選界が存在しないシリコン酸化腱・殺しなった とはの論、 荷電粒子による半導体素子の損傷を招くことなり カー厚さで化学量論比(N1原子量=1.33)に近似し、安定した賭特性を有するシリコン器

4

れてシリコンが多量含有するものとかり電気的 等性の低下を招くからである。なお、モノシラ ンガスを希釈するにあたつては、たとえばアル ゴンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、クリ プトンガス、水素ガス、或いは密素ガス等の希 駅ガスが使用される。

本発明に使用される被処理物としては、たと えばシリコンウエハー、シリコンウエハーに 独々の処理を施した後アルミニウム配線を施し た半導体案子等を挙げることができる。

次に、本発明の実施例を図面を参照して説明 する。

#### 実 施 例

まず、図に示す如くマイクロ波電力が供給される海波管1と、この海波管1に貫通し、かつ一端に海入口2を有する石英ガラス製放螺管3とからなるプラズマ発生室4の海入口2に、窒素ガスを供給し、海波管1に680W のマイクロ波電力を供給して放電等3内で窒素ガスを放電性化する。つづいて、この活性窒素ガスを放電

特別昭54-123599 (3)

管3の他端に連結した分枝導入管5を介して球状のシリコン額化膜堆積室6に導入すると同時に、該堆積室6の頂部に連結したモノシラン導入管1からアルゴンガスで希釈されたモノシランガスを、該堆積室6内での凝膜が1モル系、2モル系、3モル系、10モル系及び50モル系となるように供給し、かつ堆積室6底部の排出管8から吸引してモノシランガスの分圧

 $(P_{SIR_4})$ を 0.15 Torr、 鍵素 ガス分圧(  $P_{N_2}$ )を 0.75 Torr として各ガスを反応させ、 堆積室 6 内に配置され、かつ 350 Cに加熱されたシリコンウェハー 9 上に 5 種のシリコン盤化膜を堆積させた。

しかして、得られた5種のシリコン窒化酸の 組成比(N<sub>2</sub>原子量/Si原子量)を調べたところ、 モノシランガス濃度が1モルメの場合は0.55、 同談度が2モルメの場合は1.0と化学量論比 (1.33)よりシリコン量が多いいのに対し、モ ノシランガス濃度が3モルメ、10モルメ、 50モルメの場合(本発明方法)は、いずれも

7

形成装置の一形態を示す部分断面図である。

1 … 導波管、 3 … 反応管、 4 … ブラズマ発生室、 6 … シリコン窒化 膜堆 積室、 9 … シリコンウエハー。

出顧人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

1.33 付近の値となり化学量論比に近似していることがわかつた。

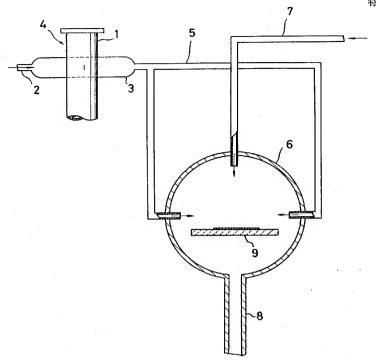
また、モノンランガス機度を3モル系、10 モル系、50モル系にすることにより得られた 3種のシリコン窒化膜の結構性を調べたところ、いずれもアルカリイオン水に対して優れた阻止 能力を有し、耐酸化性、絶縁性も優れていることがわかつた。

以上詳述した如く、本発明によれば原料ガスを低温(350℃以下)で反応できるととは勿論、荷電粒子による半導体案子の損傷を招くととなく、均一厚さで化学量論比(N2原子量/Si原子量=1.33)に近似し、安定した諸特性を有するシリコン盤化膜を畳蓋性よく形成でき、しかも該シリコン盤化膜の膜厚を簡単に制御でき、もつてシリコンウェハーの保護膜形成、AL 配線後の半導体素子の保護膜形成などに有効に利用できる等顕著な効果を有する。

### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法に用いられるシリコン縦化膜

8



**PAT-NO:** JP354123599A

**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 54123599 A

TITLE: FORMING METHOD FOR SILICON

NITRIDE FILM

PUBN-DATE: September 25, 1979

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

SHIBAGAKI, MASAHIRO YAMAZAKI, TAKASHI HORIIKE, YASUHIRO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

TOSHIBA CORP N/A

**APPL-NO:** JP53030728

APPL-DATE: March 17, 1978

INT-CL (IPC): C01B021/06

US-CL-CURRENT: 252/62.3R

## ABSTRACT:

PURPOSE: To form the title film with stable characteristics in a good mass production system by introducing nitrogen gas activated in a plasma generation chamber and SiH4 gas into a heated silicon nitride film deposition chamber so that

the concn. of SiH4 becomes above a specific value after which they are reacted and deposited on a product to be treated.

CONSTITUTION: N2 gas is supplied to inlet 2 of plasma generation chamber 4 consisting of waveguide 1 receiving microwave electric power and quartz glass discharge tube 3 piercing through waveguide 1 and having lnlet 2 to activate the N2 gas in tube 3. The activated N2 gas is introduced into spherical silicon nitride film deposition chamber 6 through branched pipe 5, and at the same time, SiH4 gas diluted with Ar gas, etc. is supplied from SiH4 introduction pipe 7 so that the concn. of SiH4 gas becomes above 3 mol% in chamber 6. After regulating the partial press. of each gas by suction from exhaust pipe 8, the gases are reacted to deposit a silicon nitride film on Si wafer 9 heated to below 350°C.

COPYRIGHT: (C) 1979, JPO&Japio